

## 15.9 Exkurs: Die Natur macht es uns vor – Redoxreaktionen beim Stoffwechsel im menschlichen Organismus

Im menschlichen Organismus werden bei der Zellatmung die zugeführten Nährstoffe über zahlreiche chemische Reaktionen zu Wasser und Kohlenstoffdioxid abgebaut. In der Atmungskette, am Ende des Katabolismus,<sup>1</sup> wie dieser Abbau genannt wird (gr. *kata* = hinab), reagieren Protonen und Elektronen mit dem eingeatmeten Sauerstoff in einer freiwillig ablaufenden Reaktion zu Wasser:



Es handelt sich dabei nicht um die bekannte Knallgasreaktion, die innerhalb kürzester Zeit eine grosse Energiemenge zur Verfügung stellen würde. Dies ergibt in einem Organismus keinen Sinn. Die Energie, die ein Mensch benötigt, hängt von seiner Tätigkeit ab und ist damit situationsbedingt. Beim Schlafen oder entspannten Lesen eines Buchs ist der Energiebedarf viel tiefer als z. B. bei einem einstündigen raschen Lauf. Im Verlauf der Evolution hat sich ein System entwickelt, das diesen unterschiedlichen Bedürfnissen Rechnung trägt. Die ineinandergreifenden Reaktionen stellen dem Menschen die jeweils nötige Energie für die mannigfachen Situationen seines Lebens zur Verfügung.

Leben auf unserem Planeten ist an Kohlenstoff gebunden, und deshalb sind es Kohlenstoffverbindungen, die für den Abbau unserer Nährstoffe, ebenfalls Kohlenstoffverbindungen, sorgen. Die Moleküle sind scheinbar kompliziert aufgebaut, die Bindungsverhältnisse lassen sich jedoch einfach verstehen: Die C-Atome gehen vier Elektronenpaarbindungen ein, die H-Atome eine, Stickstoff-Atome drei und Sauerstoff-Atome zwei. Im Folgenden werden zwei Verbindungen vorgestellt, die Elektronen sowohl aufnehmen als auch abgeben können und die für die Reduktion des eingeatmeten Sauerstoffs die Elektronen bereitstellen.

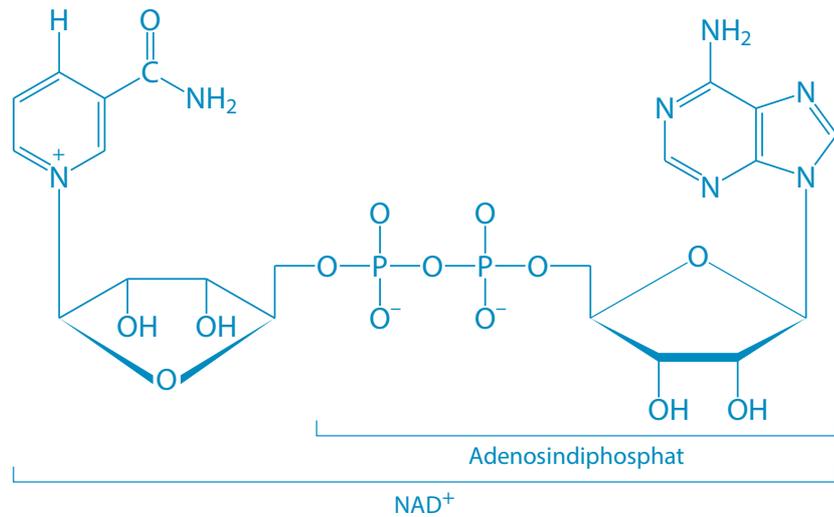
### NAD<sup>+</sup>

Bei der Reaktion

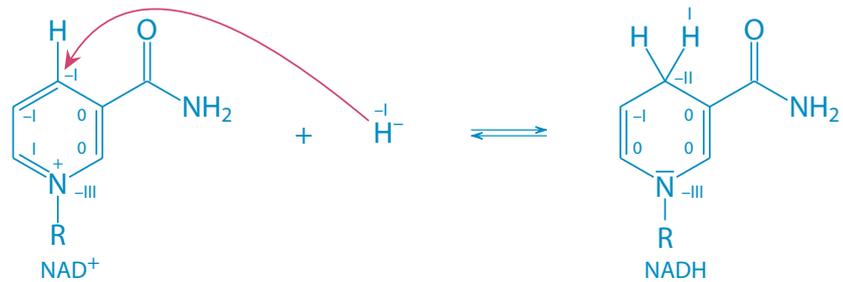


in der Atmungskette werden die Sauerstoff-Atome reduziert, die Protonen wechseln von  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}^{\delta+}$  im Wasser-Molekül. Die Wasserstoff-Ionen reagieren also weder als Reduktoren noch als Oxidatoren. Woher kommen die Elektronen, die die Sauerstoff-Moleküle reduzieren? Dafür steht eine Verbindung mit dem recht komplizierten Namen Nicotinamidadeninucleotid NAD<sup>+</sup> bereit:

<sup>1</sup> Details zum Katabolismus findet man im Exkurs Kapitel 22.



$\text{NAD}^+$  transportiert energiereiche Elektronen aus der kohlenstoffhaltigen Nahrung zum eingeatmeten Sauerstoff und wirkt im Katabolismus zuerst als Oxidator. Es nimmt zwei Elektronen auf und wird dabei selber reduziert. Als Reduktor  $\text{NADH}$  transportiert es dann die Elektronen als Carrier (engl. = Träger) in die Atmungskette. Dort kommt es zu einer Reduktion von Sauerstoff-Atomen. An der Reaktion ist ausschliesslich das links in der Formel gezeichnete Ringsystem beteiligt:



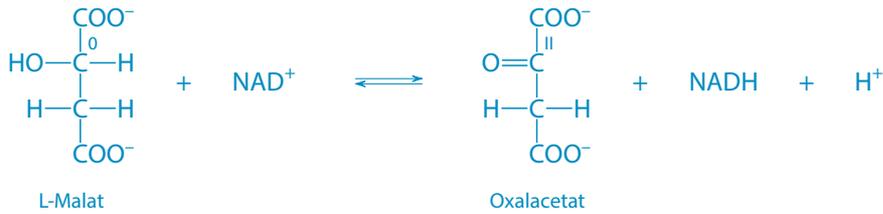
Durch die Aufnahme von zwei Elektronen in Form eines  $\text{H}^-$ -Ions werden zwei C-Atome des Ringsystems reduziert:



Die Reduktion von  $\text{NAD}^+$  ist eine nicht freiwillig ablaufende Reaktion, die viel Energie erfordert. Diese stammt von einer Folgereaktion, die die Bildung von  $\text{NADH}$  antreibt. Dadurch erhalten die beiden Elektronen eine hohe potenzielle Energie, das  $\text{NADH}$  wird somit zu einem starken Reduktor ( $E^0 = -0.32 \text{ V}$ ).

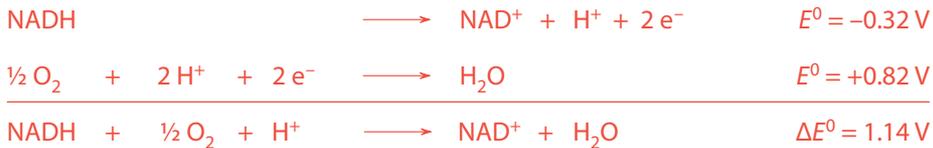
### Beispiel

Oxidation von L-Malat zu Oxalacetat:



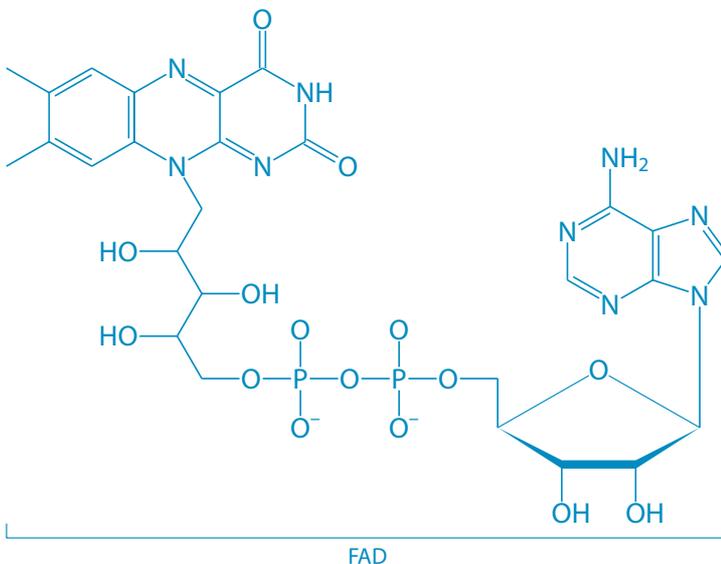
Aufgrund des energiereichen NADH-Moleküls ist die Reaktion stark endergonisch:  $\Delta G = 29.7 \text{ kJ/mol}$ . Das Oxalacetat reagiert jedoch anschliessend in einer stark exergonischen Reaktion zu einem Salz der Citronensäure mit  $\Delta G = -31.4 \text{ kJ/mol}$ . Durch diese energetische Kopplung von Reaktionen wird die Bildung von NADH möglich.

Damit lässt sich die Reduktion des eingeatmeten Sauerstoffs durch das energiereiche NADH bei der Bildung von Wasser mit zwei Redoxpaaren sowie den dazugehörigen Normalpotenzialen beschreiben. Die Zahlen der Standard-Redoxpotenziale verdeutlichen das grosse «Elektronengefälle» zwischen Reduktor und Oxidator.

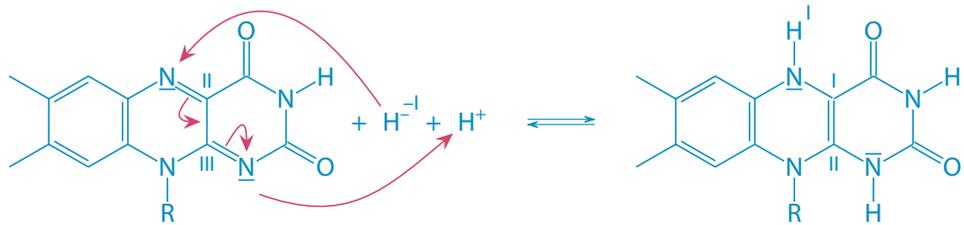


### FAD

Ein weiterer Stoff sorgt ebenfalls für die Reduktion des eingeatmeten Sauerstoffs durch energiereiche Elektronen der aufgenommenen Nahrung. Es ist das Flavinadeninucleotid. Auch das FAD muss, wie das NADH, zuerst zwei Elektronen aufnehmen.



Die beiden N-Atome im mittleren Ringsystem nehmen bei der Reaktion mit einem Substrat ein Proton und zwei Elektronen eines Hydrid-Ions auf (Dehydrierung des Substrats). Dadurch wird  $\text{FADH}_2$  gebildet, das entsprechend dem NADH ein hohes Übertragungspotenzial für zwei Elektronen besitzt.

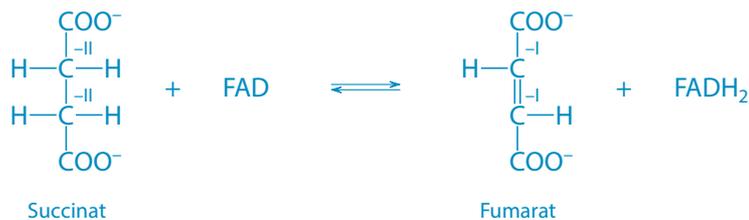


Die beiden mit Oxidationszahlen angeschriebenen Kohlenstoff-Atome werden reduziert, das Hydrid-Ion oxidiert. Die potenzielle Energie der aufgenommenen Elektronen nimmt zu, das  $\text{FADH}_2$  ist ein starkes Reduktionsmittel.

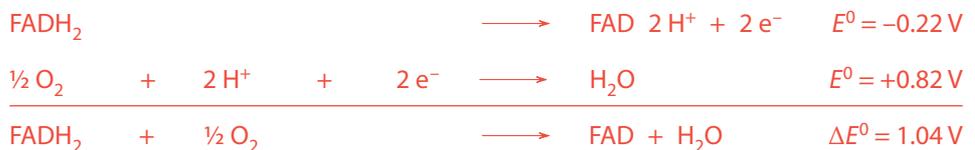


### Beispiel

Oxidation von Succinat zu Fumarat:



Ein  $\text{FADH}_2$ -Molekül kann damit zwei Elektronen auf die Sauerstoff-Atome des eingeatmeten Sauerstoffs übertragen:



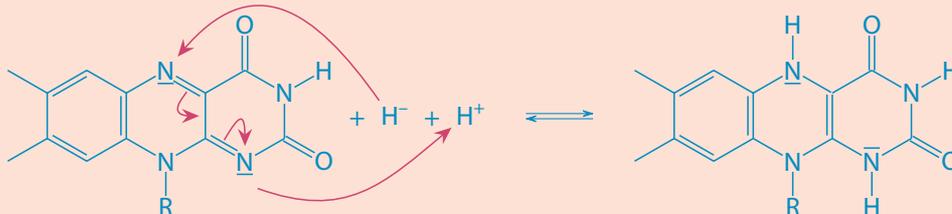
Wie die Normalpotenziale zeigen, ist  $\text{FADH}_2$  ( $E^0 = -0.22\text{ V}$ ) ein schwächeres Reduktionsmittel als NADH ( $E^0 = -0.32\text{ V}$ ).

## Zentrale Begriffe zum Exkurs 15.9

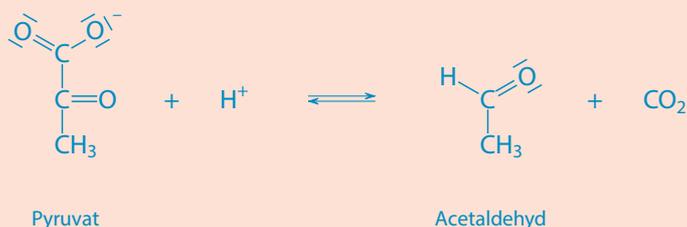
- › Zellatmung
- › Atmungskette
- › Katabolismus
- › Nicotinamidadenindinucleotid,  $\text{NAD}^+$
- › energetische Kopplung
- › Flavinadenindinucleotid, FAD

## Aufgaben zum Exkurs 15.9

**15.22** Zeigen Sie mithilfe von Oxidationszahlen, dass es sich bei der Reaktion von FAD mit  $H^-$  und  $H^+$  um eine Redoxreaktion handelt.

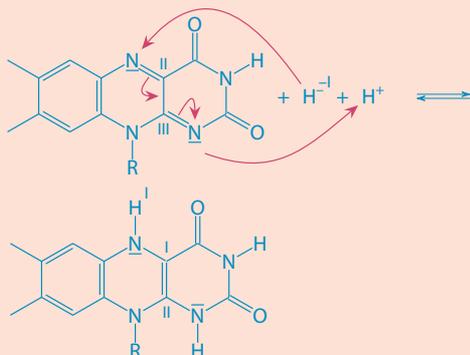


**15.23** Im Katabolismus findet u. a. folgender Redoxvorgang statt: Aus Pyruvat bilden sich Acetaldehyd und Kohlenstoffdioxid. Zeigen Sie mithilfe von Oxidationszahlen, welche Atome oxidiert, welche reduziert werden.

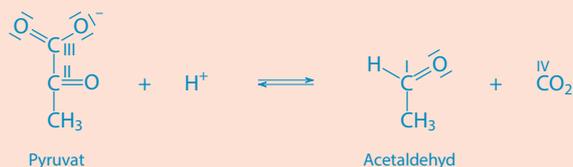


## Lösungen zum Exkurs 15.9

**15.22**



**15.23**



Oxidation:  $C^{III} \rightarrow C^I$   
 Reduktion:  $C^{II} \rightarrow C^{IV}$